

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Dezember 2003 (18.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/104154 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C03B 37/012,
G02B 6/16, C03C 13/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03217

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. März 2003 (27.03.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 25 773.6 10. Juni 2002 (10.06.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): HERAEUS TENEVO AG [DE/DE]; Quarzstrasse 8,
63450 Hanau (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FABIAN, Heinz
[DE/DE]; Westring 29, 63762 Grossostheim (DE).

(74) Anwalt: STAUDT, Armin; Edith-Stein-Strasse 22, 63075
Offenbach/Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: JACKET TUBE MADE OF SYNTHETICALLY PRODUCED QUARTZ GLASS AND OPTICAL FIBRES
PRODUCED USING SAID JACKET TUBE

(54) Bezeichnung: JACKETROHR AUS SYNTHETISCH HERGESTELLTEM QUARZGLAS UND UNTER VERWENDUNG
DES JACKETROHRES HERGESTELLTE OPTISCHE FASER

(57) Abstract: Jacket tubes made of synthetically produced quartz glass as a semi-finished product for the production of an external
cladding for an optical fibre are known per se. The invention relates to a jacket tube which is improved in terms of production costs
and the suitability thereof as a semi-finished product with low optical attenuation. According to the inventive jacket tube, the quartz
glass has a metastable OH group content of less than 0.05 wt. ppm and a temper-stable OH group content of at least 0.005 wt. ppm.

(57) Zusammenfassung: Jacketrohre aus synthetisch hergestelltem Quarzglas als Halbzeug für die Erzeugung einer äusseren Man-
telglasschicht einer optischen Faser sind allgemein bekannt. Die Erfindung betrifft eine Verbesserung eines Jacketrohres im Hinblick
auf eine kostengünstige Herstellbarkeit und Eignung als Halbzeug für Lichtleitfasern mit geringer optischer Dämpfung. Erfindungs-
gemäss wird diese Aufgabe gelöst durch ein Jacketrohr, bei dem das Quarzglas einen Gehalt an metastabilen OH-Gruppen von
weniger als 0,05 Gew.-ppm und einen Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen von mindestens 0,05 Gew.-ppm aufweist.

WO 03/104154 A1

**Jacketrohr aus synthetisch hergestelltem Quarzglas
und unter Verwendung des Jacketrohres hergestellte optische Faser**

Die Erfindung betrifft ein Jacketrohr aus synthetisch hergestelltem Quarzglas als Halbzeug für die Erzeugung einer äußeren Mantelglasschicht einer optischen Faser.

- 10 Weiterhin betrifft die Erfindung eine unter Verwendung des Jacketrohres hergestellte optische Faser, mit einem Kern mit einem Durchmesser d_K und einen den Kern umhüllenden ersten Mantelbereich mit einem Außendurchmesser d_M und mit einem den ersten Mantelbereich umhüllenden zweiten Mantelbereich, wobei das Verhältnis von d_M/d_K mindestens 2,5 beträgt.
- 15 Die Herstellung von Lichtleitfaservorformen für kommerzielle Anwendungen erfolgt im wesentlichen nach den bekannten OVD- (Outside-Vapor-Deposition), MCVD- (Modified-Chemical-Vapor-Deposition, PCVD- (Plasma-Induced-Chemical-Vapor-Deposition) und VAD-(Vapor-Axial-Deposition)-Verfahren. Bei diesen Verfahren wird zunächst ein Kernstab hergestellt, der im wesentlichen den Kern und den
- 20 optisch wirksamen Teil des Mantels der späteren Lichtleitfaser bildet. Der optisch wirksame Mantelbereich der Lichtleitfaser wird im Folgenden als „innerer Mantel“ bezeichnet.

- Typische Durchmesserhältnisse von Kernstab- zu Kerndurchmesser liegen zwischen 2 und 6. Dieses Durchmesser Verhältnis ist als sogenanntes „ d_M/d_K -Verhältnis“ bekannt, wobei d_M der Durchmesser des Kernstabs ist und d_K der Durchmesser des Kerns. Da kommerziell verwendete Monomode-Lichtleitfasern
- 25 typische Kerndurchmesser von ca. 8 μm bis 9 μm und einen Faserdurchmesser von 125 μm aufweisen, muss weiteres Quarzglas auf den Kernstab aufgebracht werden, um diese geometrischen Verhältnisse zu erreichen. Dieses weitere

Quarzglas bildet einen „äußeren Mantel“ der Faser und wird auch als „Jacket“ bezeichnet.

Bei einem typischen d_M/d_K -Verhältnis von 4 trägt der Kernstab lediglich knapp 10 % zum gesamten Faserquerschnitt bei, die restlichen 90 % stammen vom Jacketmaterial. Im Hinblick auf eine Kostenoptimierung der Vorformherstellung sind daher die Kosten für die Herstellung und das Aufbringen des Jacketmaterials von zentraler Bedeutung. Es entsprach bisher allgemeiner Anschauung, dass die Qualität des Jacketmaterials im Wesentlichen für die mechanische Festigkeit der späteren Lichtleitfaser von Bedeutung ist, während der Einfluss auf die optischen Eigenschaften bisher als gering erachtet wurde.

Das Jacketmaterial wird üblicherweise in Form eines Überfangrohres aus Quarzglas oder aus porösem SiO_2 -Sootmaterial bereitgestellt, das vor dem Faserziehen oder beim Faserziehen auf den optischen Mantel aufkollabiert wird.

Ein Verfahren zur Herstellung einer Quarzglas-Vorform für sogenannte Monomodefasern unter Einsatz eines gattungsgemäßen Jacketrohres und eine Faser der eingangs genannten Art sind aus der US-A 4,675,040 bekannt. In einem ersten Verfahrensschritt wird ein Kernstab hergestellt, indem ein Stab aus Kernglas mit einem Mantelrohr umhüllt und verschmolzen wird. Der Kern des so hergestellten Kernstabes weist einen Durchmesser von 8 mm auf, und ist von einem inneren Mantel mit kleinerem Brechungsindex umhüllt, wobei die Differenz der Brechungsindizes als $\Delta = 0,30$ angegeben wird. In einem zweiten Verfahrensschritt wird der Kernstab von einem Jacketrohr aus undotiertem Quarzglas überfangen, indem dieses auf den Kernstab aufkollabiert wird. Der Verbund aus Kernstab und Überfangrohr bildet eine Quarzglas-Vorform, aus der anschließend die Monomodefaser gezogen wird.

Das Jacketmaterial wird bei diesem Verfahren in Form eines Überfangrohres aus Quarzglas bereitgestellt. Im Fall von synthetischem Quarzglas erfolgt die Herstellung des Jacketrohres üblicherweise dadurch, dass eine Siliciumverbindung, wie zum Beispiel SiCl_4 , unter Bildung von SiO_2 -Partikeln oxidiert oder hydrolysiert wird und die SiO_2 -Partikel schichtweise auf einem Trägerstab abgeschieden werden,

dieser anschließend entfernt und das so erhaltene Rohr aus porösem Sootmaterial dichtgesintert wird.

Es hat sich gezeigt, dass die bekannten Jacketrohre den gestiegenen Anforderungen an die optischen Qualitäten der Lichtleitfasern, und insbesondere von Monomodefasern, nicht mehr uneingeschränkt genügen. Insbesondere wird mit zunehmender technischer Bedeutung von Monomodefasern mit sehr geringen OH-Gehalten (Dämpfung bei 1385 nm < 0,34 dB/km) das Jacketmaterial im Hinblick auf die optischen Eigenschaften immer wichtiger.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Jacketrohr anzugeben, das einerseits kostengünstig herstellbar ist und das andererseits für die Herstellung von Lichtleitfasern mit geringer optischer Dämpfung einsetzbar ist.

Weiterhin liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine optische Faser bereitzustellen, die preiswert herstellbar ist und die reproduzierbar einen vorgegebenen Dämpfungsanteil im Bereich der durch OH-Gruppen verursachten Absorptionen aufweist. Hinsichtlich des Jacketrohres wird diese Aufgabe ausgehend von dem eingangs genannten Jacketrohr erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass das Quarzglas des Jacketrohres einen Gehalt an metastabilen OH-Gruppen von weniger als 0,05 Gew.-ppm und einen Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen von mindestens 0,05 Gew.-ppm aufweist.

Ein Jacketrohr im Sinne dieser Erfindung ist ein Rohr aus Quarzglas, das zum Ummanteln eines sogenannten Kernstabes eingesetzt wird.

Der OH-Gruppengehalt (Hydroxylgruppengehalt) von synthetisch erzeugtem Quarzglas setzt sich zusammen aus chemisch fest gebundenen OH-Gruppen, die sich durch Tempern des Quarzglases nicht entfernen lassen, und aus chemisch weniger fest gebundenen OH-Gruppen, die durch eine Temperaturbehandlung aus dem Quarzglases „herausgetempert“ werden können. Die letztgenannte Spezies von Hydroxylgruppen werden im Folgenden als „metastabile OH-Gruppen“, und die erstgenannte Spezies als „temperstabile OH-Gruppen“ bezeichnet.

Das erfindungsgemäße Jacketrohr ist im Hinblick auf die beiden Spezies an OH-Gruppen optimiert, wie im Folgenden näher erläutert wird:

1. Es wurde gefunden, dass ein gewisser Gehalt an OH-Gruppen den Transport von Verunreinigungen im Quarzglas (insbesondere durch Diffusion während des Faserziehprozesses) vermindern kann. Dieses Ergebnis ist überraschend, da hydroxylhaltiges Quarzglas gegenüber hydroxylfreiem Quarzglas eine geringere Viskosität aufweist, was üblicherweise die Diffusion von Verunreinigungen in Quarzglas bei hohen Temperaturen erleichtert.

Es zeigte sich aber auch, dass diese diffusionshemmende Wirkung der OH-Gruppen nicht eindeutig mit dem Gesamt-Hydroxylgruppengehalt des Quarzglases korrelierbar ist. Es wurde gefunden, dass nur die chemisch fest gebundenen, temperstabilen OH-Gruppen den Transport von Verunreinigungen in Quarzglas wirksam behindern, wohingegen die metastabilen OH-Gruppen in dieser Hinsicht unwirksam sind. Möglicherweise beruht diese günstige Wirkung der temperstabilen OH-Gruppen darauf, dass diese durch chemische Bindung die Verunreinigungen im Jacketrohr bzw. innerhalb des äußeren Mantelbereichs der Faser zu halten vermögen oder dass vorhandene oder sich beim Faserziehen bildende Defekte durch Wasserstoff oder OH-Gruppen abgesättigt werden und damit nicht mehr für einen Transportmechanismus für Verunreinigungen bereitstehen.

Das erfindungsgemäße Jacketrohr besteht daher aus synthetischem Quarzglas, das eine Konzentration an temperstabilen OH-Gruppen von mindestens 0,05 Gew.-ppm aufweist. Im Sinne dieser Erfindung wird als Gehalt an temperstabiler OH-Gruppen derjenige OH-Gehalt definiert, der nach einem Erhitzen eines Bauteils mit einer Dicke von maximal 10 mm im Quarzglasbauteil verbleibt (Diffusionslänge ≤ 5 mm), wenn das Erhitzen bei einer Temperatur von 1040 °C über einem Zeitraum von 48 Stunden und unter Inertgas-spülung erfolgt.

Temperstabile OH-Gruppen lassen sich nur durch hohen technischen Aufwand aus Quarzglas entfernen. Ein Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen von 0,05 Gew.-ppm oder mehr ist mit vertretbarem Aufwand einstellbar.

Das erfindungsgemäße Jacketrohr aus synthetischem Quarzglas zeichnet sich somit dadurch aus, dass es bei den für das Faserziehen typischen Temperatur- und Verformungsprozessen wenig an Verunreinigungen in Richtung an den optischen Mantel und den Kern der Faser abgibt und dass es kostengünstig herstellbar ist.

2. Bei bekanntem Faserdesign ist der Einfluss von im Mantelbereich der Faser enthaltenen OH-Gruppen auf die optische Dämpfung berechenbar. Grundsätzlich nimmt die Intensität der in der optischen Faser geführten Strahlung – in Abhängigkeit vom Faserdesign – vom Faserkern nach Außen exponentiell ab. Für eine Standard-Monomodefaser ist aus dem Diagramm von Figur 1 der Anteil der geführten Lichtintensität (P_{outer} / P_0) in Abhängigkeit vom Faseradius (normiert auf das d_M/d_K -Verhältnis) zu entnehmen. Daraus ist ersichtlich, dass die geführte Lichtintensität mit zunehmendem Abstand von der Kern-Mantel-Grenzfläche (d_M/d_K -Verhältnis = 1) rasch abnimmt. Zum Beispiel beträgt der Anteil der Lichtintensität in einem Abstand vom Faserkern, der einem d_M/d_K -Verhältnis von 2,5 entspricht, noch etwa 1/1000 der Lichtintensität im Faserzentrum (d_M/d_K -Verhältnis = 0).

Anhand der Formel

$$\alpha_{1385} [\text{dB/km}] \leq \frac{P_{\text{outer}}(r_0)}{P_0} \times 62.7 \frac{\text{dB}}{\text{km} \cdot \text{ppm}} \times \text{conc.}_{\text{OH}} (r > r_0)$$

lässt sich aus dem Intensitätsverhältnis an jeder Stelle des Mantelbereichs ($P_{\text{outer}}(r_0)/P_0$) der Dämpfungsanteil (α_{1385}) bei einer Wellenlänge von 1385 nm ermitteln, welcher sich aufgrund einer bekannten Konzentration an OH-Gruppen (conc._{OH}) in dem jeweiligen Mantelbereich ($r > r_0$) ergibt. Anhand dieser Rechnung ist der noch tolerierbare OH-Gehalt des jeweiligen Mantel-

bereichs zu ermitteln. Es entspricht der üblichen fachmännischen Vorgehensweise, anhand des für die jeweilige Faser bekannten Intensitätsverlaufes und unter Beachtung der Anforderung an die Qualität der optischen Faser den noch hinnehmbaren OH-Gehalt im Mantel zu berechnen, und ein dementsprechendes Quarzglas herzustellen, das einen OH-Gehalt mit oder unterhalb dieses noch hinnehmbaren Maximalgehalts aufweist.

Es hat sich aber überraschend gezeigt, dass sich OH-Gruppen im Jacketrohr auf die Dämpfung der optischen Faser über den theoretisch berechneten Beitrag hinaus ungünstig auswirken können. Selbst bei OH-Gehalten deutlich unterhalb des rechnerisch ermittelten noch hinnehmbaren Maximalgehalts an OH-Gruppen traten zu hohe OH-Gruppen-Absorptionen auf. Weiterhin zeigte sich, dass auch dieser Effekt nicht eindeutig mit dem Gesamt-Hydroxylgruppengehalt des Quarzglases korrelierbar und auch wenig reproduzierbar ist. Es wurde gefunden, dass diese geringe Reproduzierbarkeit mit den chemisch wenig gebundenen, metastabilen OH-Gruppen zusammenhängt. Eine mögliche Erklärung dafür, dass die theoretische Berechnung des Einflusses der OH-Gruppen auf die optische Faserdämpfung zu falschen Ergebnissen führen kann, besteht darin, dass metastabilen OH-Gruppen infolge ihrer Mobilität während einer Heißbehandlung in kernnähere Bereiche diffundieren, wo sie wegen der höheren Intensität des geführten Lichtes zu einer weitaus stärkeren Absorption beitragen als im kernfernen Mantelbereich, dem sie entstammen. Im Hinblick hierauf ist der Faserziehprozess besonders kritisch, da bei den für das Faserziehen typischen Temperaturen um 2000°C die in einer Faser vorliegenden Diffusionsstrecken zum Kern kurz sind – zum Beispiel in einer Monomodefaser weniger als 62 µm. Offensichtlich können die metastabilen OH-Gruppen diese Strecken ohne weiteres überbrücken, wohingegen temperstabile OH-Gruppen in dieser Hinsicht unschädlich sind.

Der Erfindung liegt daher die Erkenntnis zugrunde, dass der noch hinnehmbare Dämpfungsanteil durch OH-Gruppenabsorption allein durch temperstabilen OH-Gruppen im Jacketmaterial besetzt werden darf, jedoch nicht durch

metastabile OH-Gruppen. Der noch hinnehmbare Dämpfungsanteil bestimmt daher nicht die Obergrenze für den Gesamt-Hydroxylgruppengehalt im Jacketrohr (wie bisher), sondern erfindungsgemäß die Obergrenze für den Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen im Jacketmaterial, während der Gehalt an metastabilen OH-Gruppen im Idealfall bei Null liegt.

Das erfindungsgemäße Jacketrohr besteht daher aus synthetischem Quarzglas, das eine Konzentration an metastabilen OH-Gruppen von maximal 0,05 Gew.-ppm aufweist. Im Sinne dieser Erfindung wird als Gehalt an metastabilen OH-Gruppen derjenige OH-Gehalt definiert, der aus einem Bauteil aus dem Quarzglas mit einer Dicke von maximal 10 mm durch Erhitzen auf eine Temperatur von 1040 °C über einem Zeitraum von 48 Stunden unter Inertgasspülung ausgetrieben wird.

Metastabile OH-Gruppen lassen sich durch einen – wie in der obigen Definition angegebenen – Tempervorgang relativ einfach aus dem Quarzglas austreiben. Um den Gehalt an metastabilen OH-Gruppen im Quarzglas möglichst gering zu halten, kann auch präventiv die Anwesenheit und der Einbau von metastabilen OH-Gruppen während des Herstellungsprozesses des Jacketrohres vermieden oder unterdrückt werden. Unter der Annahme, dass die Bildung metastabiler OH-Gruppen mit dem Angebot an Wasserstoff oder wasserstoffhaltiger Verbindungen während des Herstellungsprozesses des Jacketrohres einhergeht, besteht zum Beispiel eine geeignete Möglichkeit darin, Wasserstoff oder wasserstoffhaltige Verbindungen weitgehend zu vermeiden, insbesondere während Heißprozessen, denen das Quarzglas im Verlauf des Herstellungsprozesses unterzogen wird. Andere Möglichkeiten zu aktiven Beseitigung metastabiler OH-Gruppen aus Quarzglas ergeben sich aus der chemischen Verfahrensführung während des Herstellungsprozesses. Als Beispiel hierfür seien beispielsweise Trocknungsverfahren unter Einsatz gasförmiger Trocknungsmittel (Halogene) genannt, wobei diese Verfahren nicht nur den Gehalt an metastabilen OH-Gruppen reduzieren, sondern auch den Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen.

- Wesentlich ist, dass sich der Gehalt an metastabilen OH-Gruppen im Quarzglas des Jacketrohres auf relativ kostengünstige Art und Weise gering halten oder auf einen geringen Wert einstellen lässt. Da lediglich der metastabile OH-Gehalt im Hinblick auf die Diffusion der OH-Gruppen problematisch ist,
- 5 zeichnet sich das erfindungsgemäße Jacketrohr aus synthetischem Quarzglas somit auch dadurch aus, dass es trotz kostengünstiger Herstellung bei den für das Faserziehen typischen Temperatur- und Verformungsprozessen wenig an OH-Gruppen in Richtung an den optischen Mantel und den Kern der Faser abgibt.
- 10 Als besonders günstig hat es sich erwiesen, wenn das Quarzglas einen Gehalt an metastabilen OH-Gruppen von weniger als 0,01 Gew.-ppm aufweist. Je Geringer der Gehalt an metastabilen OH-Gruppen ist, um so geringer ist die Wahrscheinlichkeit, dass OH-Gruppen in den optisch besonders relevanten Bereich der Faser gelangen und dort eine Absorption bewirken.
- 15 Wie bereits eingangs erläutert, wird der Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen so hoch wie möglich eingestellt, um einerseits von der wirtschaftlicheren Herstellungsweise und von der positiven Wirkung auf den Transport von Verunreinigungen eines OH-reicheren Quarzglases, zu profitieren. Andererseits tragen auch temperstabile OH-Gruppen im Mantelbereich der Faser zu einer Absorption der
- 20 geführten Lichtwelle bei. Daher ergibt sich eine Obergrenze für den Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen, die festgelegt ist durch den Dämpfungsanteil, den die OH-Gruppen in der optischen Faser verursachen. Die Intensität der in der Faser geführten Strahlung nimmt im Mantelbereich exponentiell nach außen ab. Je weiter das durch das Jacketrohr bereitgestellte Quarzglas vom Faserkern entfernt
- 25 ist, um so höher ist der noch hinnehmbare OH-Gehalt. Ein Maß für diese Entfernung des Jacketrohr-Materials vom Faserkern ist das sogenannte d_M/d_K -Verhältnis. Je geringer dieses Verhältnis ist, um so näher rückt das Jacketrohr an den Faserkern heran und um so niedriger ist der noch hinnehmbare Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen.

Je nach Anforderung an die optische Qualität der Faser und in Abhängigkeit vom Abstand des Jacketrohr-Materials vom Faserkern besteht das erfindungsgemäße Jacketrohr vorteilhaft aus Quarzglas mit einem Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen von maximal 5 Gew.-ppm, vorzugsweise einem Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen von maximal 1 Gew.-ppm, und besonders bevorzugt einem Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen von maximal 0,5 Gew.-ppm.

Ein derartiges Jacketrohr ist bei einem d_M/d_K -Verhältnis im Bereich zwischen 2,5 und 8 bevorzugt einsetzbar, ohne dass sich der Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen auf die Faserdämpfung in unzulässiger Weise auswirkt. Metastabile OH-Gruppen diffundieren bei den hohen Faserziehtemperaturen im Quarzglas und verursachen dadurch einen gewissen Dämpfungsanteil. Abgesehen davon wirken sich metastabile OH-Gruppen im Mantel der Faser hinsichtlich der dadurch bewirkten Absorption genauso aus wie temperstabile OH-Gruppen im Mantel der Faser. Die oben angegebenen Überlegungen hinsichtlich des maximalen Gehalts an temperstabilen OH-Gruppen in Abhängigkeit vom d_M/d_K -Verhältnis gelten daher gleichermaßen auch für den Gesamtgehalt an OH-Gruppen, nämlich an metastabilen OH-Gruppen und an temperstabilen OH-Gruppen..

Im Hinblick auf die oben beschriebene diffusionshemmende „Getterwirkung“ der temperstabilen OH-Gruppen in Bezug auf im Quarzglas vorhandene Verunreinigungen hat es sich bewährt, wenn das Quarzglas des Jacketrohres einen Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen von mindestens 0,1 Gew.-ppm, vorzugsweise mindestens 0,3 Gew.-ppm aufweist.

Das erfindungsgemäße Jacketrohr aus synthetisch hergestelltem Quarzglas wird entweder eingesetzt, um daraus eine Vorform herzustellen, aus der die optische Faser gezogen wird, oder es wird in koaxialer Anordnung mit einem sogenannten „Kernstab“, der ein Kernglas aufweist, das von einem inneren Mantel umhüllt ist, während des Faserziehens auf diesen kollabiert. Das zuletzt genannte Verfahren wird in der Literatur als „ODD-Verfahren“ (Overclad During Drawing) bezeichnet. Sowohl beim Einsatz zur Herstellung einer Vorform, als auch beim Einsatz in einem „ODD-Verfahren“ wird zur Erzeugung des erforderlichen Materials ein erfin-

dungsgemäßes Jacketrohr eingesetzt oder es werden hierfür mehrere Jacketrohre gemäß der Erfindung verwendet.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das Jacketrohr ein Verhältnis von Außendurchmesser zu Innendurchmesser im Bereich zwischen 2 und 8, vorzugsweise zwischen 4 und 6 auf. Ein derartiges Jacketrohr ist aufgrund seiner Wandstärke und dem vergleichsweise geringem Innendurchmesser dazu geeignet, das gesamte erforderliche Mantelmaterial (Außenmantel) einer Faser aufzubringen. Die Bereitstellung des gesamten äußeren Mantels in Form eines einzigen Jacketrohres hat im wesentlichen wirtschaftliche Vorteile, da die Herstellung des Rohres in einem Arbeitsgang erfolgen kann, und es werden Grenzflächen im Mantelbereich vermieden.

Hinsichtlich der optischen Faser wird die oben angegebene Aufgabe ausgehend von einer gattungsgemäßen Faser erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass der zweite Mantelbereich aus synthetischem Quarzglas besteht, das durch Elongieren eines Jacketrohres gemäß der Erfindung erhalten wird.

Das erfindungsgemäße Jacketrohr wird vorzugsweise zum Ummanteln eines Kernstabes eingesetzt wird, der einen Kern mit einem Durchmesser d_K und einen den Kern umhüllenden Mantel mit einem Außendurchmesser d_M aufweist, mit der Maßgabe, dass das Verhältnis von d_M/d_K mindestens 2,5 beträgt und vorzugsweise im Bereich zwischen 3 und 6 liegt. Das Jacketrohr wird dabei auf den Kernstab aufkollabiert, oder es wird in einer koaxialen Anordnung mit dem Kernstab in einem ODD-Verfahren direkt zu einem Strang oder eine Faser elongiert.

Durch den geringen metastabilen OH-Gehalt des Jacketrohres wird das Eindiffundieren mobiler OH-Gruppen in kernnaher Bereiche infolge hoher Temperaturen während des Aufkollabierens, Elongierens und insbesondere während des Faserziehens verhindert und eine optische Dämpfung im Bereich der OH-Gruppen-Absorption erreicht, die reproduzierbare innerhalb der vorgegebenen Spezifikation liegt.

Darüber hinaus vermindert der Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen die Diffusion anderer Verunreinigungen während der erwähnten Heißprozesse und wirkt sich insoweit sogar günstig auf die Faserdämpfung aus.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Abscheideprozess

Es wird ein poröser Sootkörper durch Außenabscheidung anhand eines üblichen OVD-Verfahrens ohne Zusatz eines Dotierstoffs hergestellt. Hierzu werden auf einem um seine Längsachse rotierenden Träger durch Hin- und Herbewegung einer Reihe paralleler Abscheidebrenner schichtweise Sootpartikel abgeschieden, wobei den Abscheidebrennern jeweils SiCl_4 zugeführt und in einer Brennerflamme in Gegenwart von Sauerstoff zu SiO_2 hydrolysiert wird.

Dehydratationsbehandlung

Nach Beendigung des Abscheideverfahrens und Entfernen des Trägers wird ein Sootrohr erhalten, das zum Entfernen herstellungsbedingt eingebrachter Hydroxylgruppen einer Dehydratationsbehandlung unterworfen wird. Hierzu wird das Sootrohr in vertikaler Ausrichtung in einen Dehydratationsofen eingebracht und zunächst bei einer Temperatur im Bereich von 800°C bis etwa 900°C in einer chlorhaltigen Atmosphäre behandelt. Die Behandlungsdauer beträgt sechs Stunden. Dadurch wird eine Hydroxylgruppenkonzentration von etwa 0,45 Gew.-ppm erreicht.

Verglasen

Das so behandelte Sootrohr wird in einem Verglasungsofen bei einer Temperatur im Bereich um 1350°C verglast, so dass ein Jacketrohr mit der gewünschten

Wandstärke erhalten wird, das über den radialen Querschnitt unverändert einen homogenen OH-Gehalt von etwa 0,45 Gew.-ppm aufweist.

Formen, Bearbeiten und Probenherstellung

Die Außenwandung des so hergestellten Jacketrohres aus synthetischem Quarzglas wird mittels Umfangsschleifer, der mit einem #80 Schleifstein bestückt ist, grob geschliffen, wodurch der vorgegebene Soll-Außendurchmesser im wesentlichen erhalten wird. Die innere Oberfläche wird mittels einer Honmaschine, die mit einem #80 Schleifstein bestückt ist, poliert. Der Politurgrad wird fortlaufend erhöht, indem die Schleifsteine ausgewechselt werden, wobei die Endbehandlung mit einem #800 Schleifstein erfolgt.

Die Außenfläche des Jacketrohres wird dann mittels eines NC-Umfangsschleifers geschliffen. Nachdem sichergestellt ist, dass das Jacketrohr auf eine Wandstärke innerhalb eines vorgegebenen Toleranzbereiches gefertigt ist, wird von dem Jacketrohr eine Messprobe in Form einer Ringscheibe mit einer Dicke von 10 mm abgetrennt, anhand der nachfolgend der Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen im Quarzglas ermittelt wird. Das Jacketrohr und die Ringscheibe werden anschließend in einer Flußsäure-haltigen Ätzlösung kurz geätzt.

Das Jacketrohr hat einen Außendurchmesser von 150 mm und einem Innendurchmesser von 50 mm und eine Länge von 2500 mm.

20 Temperbehandlung

Zur weiteren Reduzierung des Gehalts an metastabilen OH-Gruppen wird das Jacketrohr einer Temperbehandlung bei einer Temperatur von 1040 °C während einer Dauer von 200 Stunden unter Stickstoffspülung unterworfen. Bei bekanntem Diffusionskoeffizienten der metastabilen OH-Gruppen in Quarzglas wäre es möglich, deren Gehalt im Jacketrohr nach der Temperbehandlung rechnerisch zu ermitteln. Wie im Folgenden näher erläutert, wird im Ausführungsbeispiel für diesen Zweck die Ringscheibe eingesetzt, indem diese derselben Vorbehandlung unterzogen wird, wie das Jacketrohr.

Ergebnisse der Messungen des OH-Gehalts

Anschließend werden die OH-Gehalte im Jacketrohr und in der Messprobe spektroskopisch ermittelt, indem über die gesamte Wandstärke von jeweils ca. 50 mm gemessen wird. Die Messstelle beim Jacketrohr liegt dabei mittig zu den beiden Rohrenden. Die Messergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Da spektroskopisch nicht zwischen metastabilen OH-Gruppen und temperstabilen OH-Gruppen unterschieden werden kann, ergibt die durchgeführte Messung als Ergebnis den Gesamtgehalt an OH-Gruppen im Jacketrohr und in der Ringscheibe – jeweils gemittelt über die Wandstärke. Infolge der größeren Diffusionslänge weist das Jacketrohr (mit einem Diffusionsweg von etwa 25 mm) mit 0,35 Gew.-ppm gegenüber der Ringscheibe (mit einem Diffusionsweg von 5 mm) einen etwas höheren Gesamtgehalt an OH-Gruppen auf.

Demgegenüber konnte der OH-Gehalt der Ringscheibe bis auf 0,32 Gew.-ppm gesenkt werden. Da die Ringscheibe nach der Temperbehandlung gemäß obiger Definition des metastabilen OH-Gehalts (Temperatur = 1040°C, Behandlungsdauer > 48 h, Diffusionsweg \leq 5 mm, Inertgasspülung) keinen messbaren Gehalt an metastabilen OH-Gruppen mehr enthält, muss der gemessene OH-Gehalt von 0,32 Gew.-ppm vollständig in Form temperstabiler OH-Gruppen vorliegen. Da temperstabile OH-Gruppen sich durch Tempern nicht beseitigen lassen, bedeutet dies, dass auch das Jacketrohr einen mittleren Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen von 0,32 Gew.-ppm aufweist und dass die Differenz zu dem im Jacketrohr gemessenen Gesamtgehalt an OH-Gruppen den noch im Jacketrohr vorhandenen Gehalt an metastabilen OH-Gruppen angibt, der somit bei 0,03 Gew.-ppm liegt.

Es zeigt sich somit, dass durch die Dehydratationsbehandlung bei vertretbarem Energie- und Zeitaufwand im Quarzglas des Jacketrohres ein Gesamt-Hydroxylgruppengehalt eingestellt werden kann, der einerseits einen nicht zu hohen aber ausreichenden Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen beinhaltet und aus dem andererseits durch eine zusätzliche Temperbehandlung metastabile OH-

Gruppen soweit entfernt werden können, dass sich unter Einsatz des Jacketrohres eine optische Faser mit geringer Dämpfung herstellen lässt.

Einsatz des erfindungsgemäßen Jacketrohres

- Das erfindungsgemäßen Jacketrohr wird zur Herstellung einer optischen Faser eingesetzt, indem das Jacketrohr mit Innendurchmesser von 50 mm beim Faserziehen in einem ODD-Verfahren auf einen nach dem MCVD-Verfahren hergestellten Kernstab aufkollabiert wird, der einen Kern mit einem Durchmesser d_K und einen den Kern umhüllenden Mantel (inkl. des Substratrohranteils) mit einem Außendurchmesser d_M aufweist, wobei Verhältnis von d_M/d_K 4,0 beträgt. Hierbei wird der Kernstab in das Jacketrohr eingesetzt und darin so fixiert, dass seine Mittellachse mit derjenigen des Jacketrohres übereinstimmt. Die beiden Enden des so erhaltenen Verbundes werden mit einem Dummy-Material aus Quarzglas verbunden und der Verbund wird in einen vertikal orientierten, elektrisch beheizten Faserziehofen von der Oberseite her eingeführt und mit dem unteren Ende beginnend bei einer Temperatur um 2180°C zonenweise erweicht und aus dem erweichten Bereich eine Faser mit einem Außendurchmesser von 125 μm abgezogen. Dabei wird in dem zwischen Kernstab und Quarzglas-Zylinder verbleibenden Spalt ein Unterdruck im Bereich zwischen 200 mm und 1000 mmAq aufrechterhalten.
- Die so erhaltene optische Faser mit einem Durchmesser von 125 μm zeichnet sich durch eine optische Dämpfung um 0,30 dB/km bei einer Wellenlänge von 1,385 μm aus.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel zu Beispiel 1)

- Es wird ein poröser Sootkörper durch Außenabscheidung gemäß Beispiel 1 hergestellt, dehydratisiert, verglast, geformt und oberflächenbearbeitet. Das so erhaltene Jacketrohr hat einen Außendurchmesser von 150 mm und einem Innendurchmesser von 50 mm und eine Länge von 2500 mm. Aus dem Jacketrohr wird eine Ringprobe entsprechend Beispiel 1 entnommen. Die Messungen des OH-

Gehalts im Quarzglas des Jacketrohres und in der Ringscheibe ergeben über den radialen Querschnitt jeweils einen homogenen OH-Gehalt von etwa 0,45 Gew.-ppm. Die Ringscheibe wird anschließend der in Beispiel 1 angegebenen Temperbehandlung unterzogen, das Jacketrohr jedoch nicht.

5 Ergebnisse der Messungen des OH-Gehalts

10 Infolge der Temperbehandlung konnte der OH-Gehalt der Ringscheibe bis auf 0,32 Gew.-ppm gesenkt werden. Da die Ringscheibe nach der Temperbehandlung gemäß obiger Definition des metastabilen OH-Gehalts (Temperatur = 1040°C, Behandlungsdauer > 48 h, Diffusionsweg \leq 5 mm, Inertgasspülung) kei-
15 nen messbaren Gehalt an metastabilen OH-Gruppen mehr enthält, muss der gemessene OH-Gehalt von 0,32 Gew.-ppm vollständig in Form temperstabiler OH-Gruppen vorliegen. Da temperstabile OH-Gruppen sich durch Tempern nicht beseitigen lassen, gibt die Differenz zum Gesamt-Hydroxylgruppengehalt vor dem Tempern (0,45 Gew.-ppm) den durch das Tempern entfernten Gehalt an metastabilen OH-Gruppen an. Dieser Wert, der 0,13 Gew.-ppm beträgt, entspricht somit dem Gehalt an metastabilen OH-Gruppen im nicht getemperten Jacketrohr.

Einsatz des Jacketrohres

20 Das Jacketrohr nach Beispiel 2 wird in gleicher Art und Weise wie oben anhand Beispiel 1 beschrieben als Halbzeug zur Herstellung einer optischen Faser eingesetzt, indem es in einem ODD-Verfahren auf einen Kernstab aufkollabiert wird, der demjenigen von Beispiel 1 entspricht.. Das übrige Mantelmaterial wird von dem Jacketrohr bereitgestellt. Die so erhaltene optische Faser mit einem Durchmesser von 125 μ m hat eine optische Dämpfung von als 0,43 dB/km bei einer Wellenlänge von 1,385 μ m.

Beispiel 3

Abscheideprozess

Es wird ein poröser Sootkörper durch Flammenhydrolyse von SiCl_4 ohne Zusatz eines Dotierstoffs mittels des OVD-Verfahrens hergestellt, wie dies anhand Beispiel 1 beschrieben ist. Nach Abschluss des Abscheideverfahrens wird der Trägerstab entfernt. Aus dem so erhaltenen Sootrohr, das eine Dichte von etwa 25 % der Dichte von Quarzglas aufweist, wird ein transparentes Jacketrohr anhand des nachfolgend beispielhaft erläuterten Verfahrens hergestellt:

Dehydratationsbehandlung

- 10 Das Sootrohr wird zum Entfernen herstellungsbedingt eingebrachter Hydroxylgruppen einer Dehydratationsbehandlung unterworfen. Hierzu wird das Sootrohr in vertikaler Ausrichtung in einen Dehydratationsofen eingebracht und zunächst bei einer Temperatur um 850°C in einer chlorhaltigen Atmosphäre behandelt. Die Behandlungsdauer liegt bei etwa sechs Stunden. Die Gesamtkonzentration an
- 15 Hydroxylgruppen im Sootrohr beträgt danach weniger als 1 Gew.-ppm.

Vorbehandlung

- Anschließend wird das Sootrohr in einen Verglasungsofen mit vertikal orientierter Längsachse eingebracht und dabei – wenn auch kurzzeitig – der offenen Atmosphäre ausgesetzt. Dadurch wird das Sootrohr erneut mit Hydroxylgruppen kontaminiert, die in das Quarzglas gelangen und dort metastabile OH-Gruppen bilden
- 20 können. Um metastabile OH-Gruppen zu beseitigen wird das Sootrohr innerhalb des Verglasungsofens einer Vorbehandlung unterworfen.

- Hierzu wird der Verglasungsofen zunächst mit Stickstoff gespült, dann der Ofen-Innendruck auf 0,1 mbar verringert und anschließend aufgeheizt. Das Sootrohr
- 25 wird mit dem unteren Ende beginnend dem Heizelement (Länge: 600 mm) mit einer Zufuhrgeschwindigkeit von 10 mm/min kontinuierlich von oben nach unten zugeführt. Dabei stellt sich bei einer Temperatur des Heizelements von 1200°C auf der Oberfläche des Sootrohres eine Maximaltemperatur von etwa 1180°C

ein. Der Innendruck innerhalb des Verglasungsofens wird durch fortlaufendes Evakuieren auf 0,1 mbar gehalten.

Durch diese zonenweise Vakuum- und Temperaturbehandlung des Sootrohres innerhalb des Verglasungsofens wird eine Freisetzung metastabiler OH-Gruppen vor dem anschließenden Verglasen erreicht, wie im Folgenden noch näher erläutert wird.

Verglasen

Das Verglasen erfolgt in direktem Anschluss an die beschriebene Vorbehandlung im selben Verglasungsofen, indem das Sootrohr nun in umgekehrter Richtung, das heißt, mit dem oberen Ende beginnend, dem Heizelement mit einer Zufuhrgeschwindigkeit von 10 mm/min kontinuierlich von unten nach oben zugeführt und darin zonenweise erhitzt wird. Die Temperatur des Heizelements wird auf 1600°C voreingestellt, wodurch sich auf der Oberfläche des Sootrohres eine Maximaltemperatur von etwa 1580°C ergibt. Der Innendruck innerhalb des Verglasungsofens wird beim Verglasen durch fortlaufendes Evakuieren bei 0,1 mbar gehalten. Das durch das Verglasen erhaltene Jacketrohr weist einen Außendurchmesser von 180 mm, einen Innendurchmesser von 50 mm und eine Länge von 2500 mm auf.

Elongieren

In einem anschließenden Verfahrensschritt wird das Jacketrohr in einem elektrisch beheizten Ofen unter Inertgasatmosphäre bei geregelter Innendruck auf einen Außendurchmesser von 90 mm und einen Innendurchmesser von 30 mm elongiert. Ein geeignetes Elongierverfahren ist beispielsweise in der DE-A 195 36 960 beschrieben. Beim Elongieren wird das Jacketrohr in geeignete Produktionslängen unterteilt, in diesem Fall in Teillängen von 2 m.

Ergebnisse der Messungen des OH-Gehalts

Anschließend wird der Hydroxylgruppengehalt des Jacketrohres nach dem Elongieren ermittelt. Hierzu wird von einem Ende des Rohres eine ringförmige Probe

Tabelle 1

Bsp. Nr.	Probe	Außen- ⊙ [mm]	Innen- ⊙ [mm]	Länge [mm]	Dehydrations- Behandlung			Vor- Behandlung		Meta- stabiler OH-Gehalt [Gew.- ppm]	Temper- stabiler OH- Gehalt [Gew.- ppm]	Gesamt- OH-Gehalt [Gew.- ppm]
					Atm.	t	T	t	T			
1	Jacketrohr	150	50	2500	Cl ₂	6	800- 900	200	1040	0,03	0,32	0,35
	Ringscheibe	150	50	10								
2	Jacketrohr	150	50	2500	Cl ₂	6	800- 900	-	-	0,13	0,32	0,45
	Ringscheibe	150	50	10				200				
3	Jacketrohr	90 (180)	30 (50)	2000 (2500)	Cl ₂	6	850	1	1180	0,02	0,98	1,00
	Ringscheibe	90	30	10		6		1				

Außen-⊙ = Außendurchmesser; Innen-⊙ = Innendurchmesser; Atm. = Atmosphäre während der Dehydrationsbehandlung

t = Dauer der Behandlung; T = Temperatur während der Behandlung

(Ringscheibe) entnommen und an jeweils neun über den Umfang der Probe gleichmäßig verteilten Messstellen (Messabstand = 5 mm) der OH-Gehalt spektroskopisch gemessen. Es wurde ein mittlerer OH-Gehalt von 1,0 Gew.-ppm gemessen, der mit dem über die gesamte Länge des Jacketrohres gemessenen, integrierten OH-Gehalt im Wesentlichen übereinstimmt.

Um den Anteil an metastabilen OH-Gruppen an dem gemessenen Gesamt-Hydroxylgruppengehalt zu ermitteln, wird die Ringscheibe einer Temperbehandlung unterzogen, wie sie oben anhand Beispiel 1 erläutert ist. Die darauf folgende Messung des OH-Gehalts ergab eine Differenz gegenüber dem Wert vor dem Tempern von 0,02 Gew.-ppm, was in etwa dem Anteil an metastabilen OH-Gruppen im Jacketrohr entspricht (siehe Tabelle 1, Beispiel 3).

Da beim Elongieren das Jacketrohr nur kurzzeitig aufgeheizt wird, was sich auf den OH-Gehalt kaum auswirkt, stimmen die im elongierten Jacketrohr ermittelten OH-Gehalte mit denen vor dem Elongieren im Wesentlichen überein.

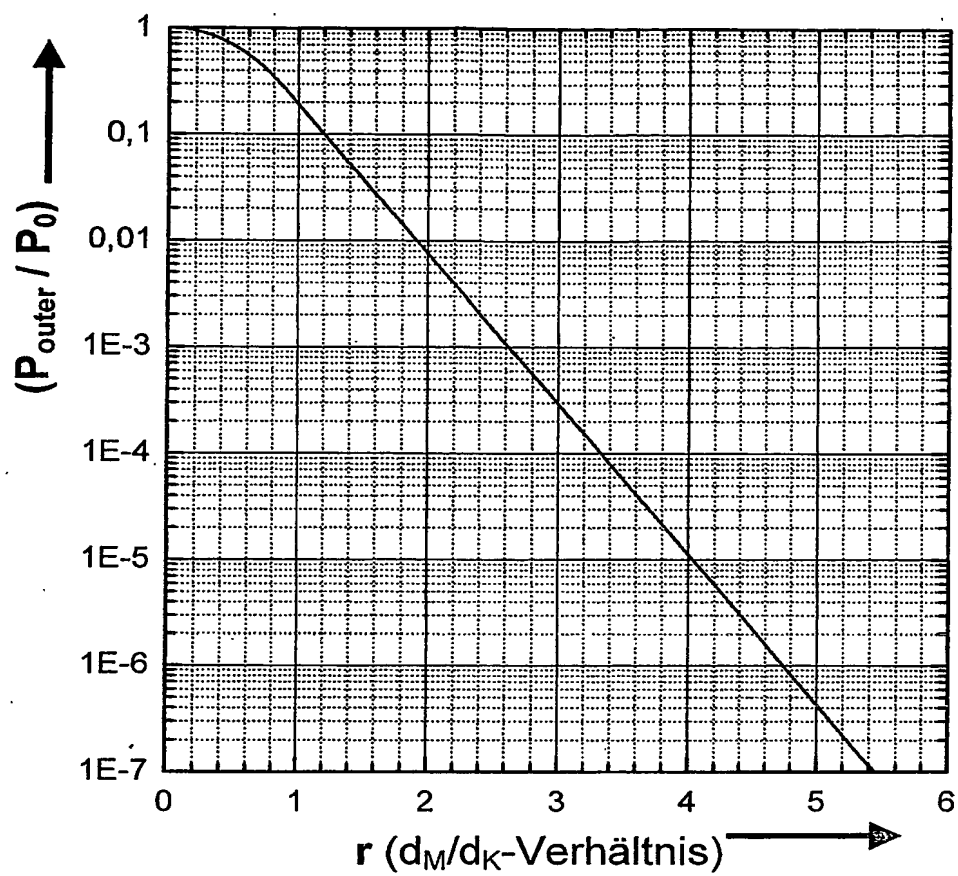
Einsatz des erfindungsgemäßen Jacketrohres

Das erfindungsgemäße Jacketrohr wird zur Herstellung einer Vorform für eine optische Faser eingesetzt. Hierzu wird es auf einen Kernstab aufkollabiert, der ein Verhältnis von d_M/d_K von 4,5 aufweist. Aus der so erhaltenen Vorform wird mittels eines üblichen Ziehverfahrens eine optische Faser mit einem Durchmesser von 125 μm gezogen, die sich durch eine optische Dämpfung von weniger als 0,30 dB/km bei einer Wellenlänge von 1,385 μm auszeichnet.

Patentansprüche

1. Jacketrohr aus synthetisch hergestelltem Quarzglas als Halbzeug für die Erzeugung einer äußeren Mantelglasschicht einer optischen Faser, dadurch gekennzeichnet, dass das Quarzglas einen Gehalt an metastabilen OH-Gruppen von weniger als 0,05 Gew.-ppm und einen Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen von mindestens 0,05 Gew.-ppm aufweist.
2. Jacketrohr nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Quarzglas einen Gehalt an metastabilen OH-Gruppen von weniger als 0,01 Gew.-ppm aufweist.
3. Jacketrohr nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Quarzglas einen Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen von maximal 5 Gew.-ppm aufweist.
4. Jacketrohr nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Quarzglas einen Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen von maximal 1 Gew.-ppm aufweist.
5. Jacketrohr nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Quarzglas einen Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen von maximal 0,5 Gew.-ppm aufweist.
6. Jacketrohr nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Quarzglas einen Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen von mindestens 0,1 Gew.-ppm aufweist.
7. Jacketrohr nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Quarzglas einen Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen von mindestens 0,3 Gew.-ppm aufweist.

8. Jacketrohr nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Verhältnis von Außendurchmesser zu Innendurchmesser im Bereich zwischen 2 und 8, vorzugsweise zwischen 4 und 6 aufweist.
9. Optische Faser, mit einem Kern mit einem Durchmesser d_K und einen den Kern umhüllenden ersten Mantelbereich mit einem Außendurchmesser d_M und mit einem den ersten Mantelbereich umhüllenden zweiten Mantelbereich, wobei das Verhältnis von d_M/d_K mindestens 2,5 beträgt, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Mantelbereich aus synthetischem Quarzglas besteht, das durch Elongieren eines Jacketrohres nach einem der Ansprüche 1 bis 8 erhalten wird.

**Fig. 1**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/03217

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03B37/012 G02B6/16 C03C13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03B G02B C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 972 752 A (LUCENT TECHNOLOGIES INC) 19 January 2000 (2000-01-19) the whole document ---	1-9
A	EP 0 887 670 A (LUCENT TECHNOLOGIES INC) 30 December 1998 (1998-12-30) the whole document ---	1-9
A	DE 100 25 176 A (HERAEUS QUARZGLAS) 6 December 2001 (2001-12-06) the whole document ---	1-9
A	US 4 675 040 A (TANAKA GOTARO ET AL) 23 June 1987 (1987-06-23) the whole document -----	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 July 2003

Date of mailing of the international search report

20. 08. 2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

BERTIL DAHL/JA A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03217

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0972752	A	19-01-2000	US 6105396 A AT 214037 T BR 9902718 A CN 1241542 A ,B DE 69900958 D1 DE 69900958 T2 EP 0972752 A1 TW 476738 B	22-08-2000 15-03-2002 21-03-2000 19-01-2000 11-04-2002 21-11-2002 19-01-2000 21-02-2002
EP 0887670	A	30-12-1998	US 6131415 A AU 723038 B2 AU 7196598 A BR 9816133 A CA 2240220 A1 CN 1221709 A ,B DE 69800981 D1 DE 69800981 T2 EP 1104891 A1 EP 0887670 A2 JP 3301602 B2 JP 11171575 A	17-10-2000 17-08-2000 24-12-1998 27-11-2001 20-12-1998 07-07-1999 02-08-2001 04-04-2002 06-06-2001 30-12-1998 15-07-2002 29-06-1999
DE 10025176	A	06-12-2001	DE 10025176 A1 WO 0190010 A1 EP 1286926 A1	06-12-2001 29-11-2001 05-03-2003
US 4675040	A	23-06-1987	JP 1743855 C JP 4025210 B JP 60226422 A AU 570791 B2 AU 4138385 A DE 3583814 D1 EP 0159046 A2 KR 8901121 B1	15-03-1993 30-04-1992 11-11-1985 24-03-1988 24-10-1985 26-09-1991 23-10-1985 24-04-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03217

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C03B37/012 G02B6/16 C03C13/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C03B G02B C03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 972 752 A (LUCENT TECHNOLOGIES INC) 19. Januar 2000 (2000-01-19) das ganze Dokument ---	1-9
A	EP 0 887 670 A (LUCENT TECHNOLOGIES INC) 30. Dezember 1998 (1998-12-30) das ganze Dokument ---	1-9
A	DE 100 25 176 A (HERAEUS QUARZGLAS) 6. Dezember 2001 (2001-12-06) das ganze Dokument ---	1-9
A	US 4 675 040 A (TANAKA GOTARO ET AL) 23. Juni 1987 (1987-06-23) das ganze Dokument -----	1-9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juli 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20. 08. 2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

BERTIL DAHL/JA A

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03217

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0972752	A	19-01-2000	US	6105396 A		22-08-2000
			AT	214037 T		15-03-2002
			BR	9902718 A		21-03-2000
			CN	1241542 A ,B		19-01-2000
			DE	69900958 D1		11-04-2002
			DE	69900958 T2		21-11-2002
			EP	0972752 A1		19-01-2000
			TW	476738 B		21-02-2002

EP 0887670	A	30-12-1998	US	6131415 A		17-10-2000
			AU	723038 B2		17-08-2000
			AU	7196598 A		24-12-1998
			BR	9816133 A		27-11-2001
			CA	2240220 A1		20-12-1998
			CN	1221709 A ,B		07-07-1999
			DE	69800981 D1		02-08-2001
			DE	69800981 T2		04-04-2002
			EP	1104891 A1		06-06-2001
			EP	0887670 A2		30-12-1998
			JP	3301602 B2		15-07-2002
			JP	11171575 A		29-06-1999

DE 10025176	A	06-12-2001	DE	10025176 A1		06-12-2001
			WO	0190010 A1		29-11-2001
			EP	1286926 A1		05-03-2003

US 4675040	A	23-06-1987	JP	1743855 C		15-03-1993
			JP	4025210 B		30-04-1992
			JP	60226422 A		11-11-1985
			AU	570791 B2		24-03-1988
			AU	4138385 A		24-10-1985
			DE	3583814 D1		26-09-1991
			EP	0159046 A2		23-10-1985
			KR	8901121 B1		24-04-1989
